

【物件名】

刊行物 8

BEST AVAILABLE COPY

【添付書類】



刊行物 8

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-246659

(P2003-246659A)

(43)公開日 平成15年9月2日 (2003.9.2)

(51)Int.Cl.	国別記号	F I	テ-73-ト*(参考)
C 04 B 22/06	C 04 B	22/06	Z 4 G 0 1 2
22/12		22/12	
22/14		22/14	A
24/12		24/12	A
28/02		28/02	

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2002-49276(P2002-49276)	(71)出願人	000003298 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
(22)出願日	平成14年2月26日 (2002.2.26)	(72)発明者	中島 康宏 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地 電気化学工業株式会社青海工場内
		(72)発明者	盛岡 実 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地 電気化学工業株式会社青海工場内
		(72)発明者	水島 一行 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地 電気化学工業株式会社青海工場内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液体急結剤用組成物、液体急結剤、吹付け材、及びこれを用いた吹付け工法

## (57)【要約】

【課題】吹付け作業時に発生する粉塵発生量が少なく、材料の定量精度やセメントコンクリートへの混合性が良好であり、凝結性状に優れた液体急結剤用組成物、液体急結剤、吹付け材及びその工法を提供する。

【解決手段】アルミニウム、イオウ、及びフッ素の3元素を元素成分として、更にアミノアルコール化合物を化合物成分として含み、かつ、これらの3元素及びアミノアルコール化合物を所定の配合で含有する液体急結剤用組成物、液体急結剤、吹付け材、及び該吹付け材を用いた吹付け工法。該吹付け材は従来品に比べ、①吹付時の粉塵量を低減し、②リバウンド率を低減することができる、③アルカリによる人体への害がなく、④定量性が良く、⑤凝結性状が良い、⑥圧送性が良いという特徴を有するため、該吹付け材を道路、鉄道、及び導水路等のトンネル壁面、並びに法面等に吹き付ける工事方法に適する。

BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開2003-246659

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム、イオウ、及びフッ素の3元素成分、並びにアミノアルコール化合物を成分として含有し、かつ、 $SO_3$ 換算のイオウ100部に対して、アルミニウムを $Al_2O_3$ 換算で25～110部、元素換算のフッ素を2.5～50部、及びアミノアルコール化合物を1～50部含有することを特徴とする液体急結剤用組成物。

【請求項2】  $SO_3$ 換算のイオウ100部に対して1A族元素を酸化物換算で2.5～50部含有することを特徴とする請求項1記載の液体急結剤用組成物。

【請求項3】 請求項1又は請求項2記載の液体急結剤用組成物を含有することを特徴とする液体急結剤。

【請求項4】  $Al_2O_3$ 換算のアルミニウムの含有量、 $SO_3$ 換算のイオウの含有量、元素換算のフッ素の含有量、及びアミノアルコール化合物の含有量の合計が液体急結剤中10～60%であることを特徴とする請求項3記載の液体急結剤。

【請求項5】 請求項3又は請求項4記載の液体急結剤及びセメントコンクリートを含有する吹付け材。

【請求項6】 請求項5記載の吹付け材を用いることを特徴とする吹付け工法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、道路、鉄道、及び導水路等のトンネル、並びに法面において、露出した地表面に急結性のセメントコンクリートを吹付ける際に使用する液体急結剤用組成物、液体急結剤、吹付け材、及びこれを用いた吹付け工法に関する。

【0002】 また、本発明でいうセメントコンクリートとは、セメントベースト、モルタル、及びコンクリートの総称である。なお、本発明における部や%は特に規定しない限り質量基準で示す。

## 【0003】

【従来の技術とその課題】 従来、トンネルの掘削作業等において露出した地山の崩落を防止するために、粉体の急結剤をコンクリートに混合した急結性コンクリートを吹付ける工法が用いられている（特公昭60-4149号公報、特開平9 19910号公報、及び特開平10-87358号公報等）。

【0004】 これらの吹付け工法で使用する粉体の急結剤としては、カルシウムアルミニートを主成分とし、1A族元素のアルミニン酸塩又は硫酸アルミニウム等を混合したもののが使用されていた。

【0005】 しかしながら、安全性の面で、アルミニン酸の1A元素塩、アルミニン酸カルシウム、及び1A族元素の炭酸塩等を主成分とした粉体の急結剤よりも低pH値のもので、弱アルカリ性～酸性、好ましくは中性又は弱酸性の急結剤が求められていた。

【0006】 粉体の急結剤は、一部がセメントコンクリートに充分に混合されず、そのまま粉塵として吐出され

るため、施工現場付近の粉塵量が増し、作業環境上好ましくない場合があった。また、粉体の急結剤は、現場にて粉体圧送装置に急結剤を解袋する時にも粉塵の問題が発生することがある。

【0007】 粉体の急結剤は、粉体圧送装置からセメントコンクリート圧入の場所までの距離が長距離になる場合、粉体とエアーの混合によって圧送するために材料の定量精度が液体急結剤と比較すると劣り、均一な吹付け材とする場合には圧送距離を短くしなければならず、また、圧送ホースの直徑を最適化する必要がある等、施工システムの制約を受ける場合があった。

【0008】 また、液体急結剤として硫酸アルミニウム等を主成分とするものが知られている（特開2000-219553号公報等）。しかしながら、凝結性状に問題があるため、岩盤の脆いトンネル坑内で厚吹きした場合には剥落の危険性が高かった。

【0009】 本発明者らは、以上の状況を鑑み、前記課題を解消すべく種々検討した結果、特定の吹付け材が①吹付時の粉塵量を低減し、②リバウンド率を低減することができる、③アルカリによる人体への害がなく、④定量性が良く、⑤凝結性状が良い、⑥圧送性が良い、という長所を有するという知見を得て本発明を完成するに至った。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明は、アルミニウム、イオウ、及びフッ素の3元素成分、並びにアミノアルコール化合物を成分として含有し、かつ、 $SO_3$ 換算のイオウ100部に対して、アルミニウムを $Al_2O_3$ 換算で25～110部、元素換算のフッ素を2.5～50部、及びアミノアルコール化合物を1～50部含有することを特徴とする液体急結剤用組成物であり、 $SO_3$ 換算のイオウ100部に対して1A族元素を酸化物換算で2.5～50部含有することを特徴とする該液体急結剤用組成物であり、該液体急結剤用組成物を含有することを特徴とする液体急結剤であり、 $Al_2O_3$ 換算のアルミニウムの含有量、 $SO_3$ 換算のイオウの含有量、元素換算のフッ素の含有量、及びアミノアルコール化合物の含有量の合計が液体急結剤中10～60%であることを特徴とする該液体急結剤であり、該液体急結剤及びセメントコンクリートを含有する吹付け材であり、該吹付け材を用いることを特徴とする吹付け工法である。

【0011】 以下、本発明を詳細に説明する。本液体急結剤用組成物はアルミニウム(A1)、イオウ(S)、フッ素(F)の3元素成分、及びアミノアルコール化合物(N)を化合物成分として含有することを特徴とする組成物である。たとえば、水酸化アルミニウム(A1)、イオウ華(S)、フッ化カルシウム(F)、及び2-ジエチルアミノエタノール(N)を含有する組成物のように上記3元素及びアミノアルコール化合物を含むことを特徴とするものである。

BEST AVAILABLE COPY

(3)

特開2003-246659

3

4

【0012】また、本液体急結剤用組成物において、アルミニウム、イオウ、及びフッ素の3元素成分、並びにアミノアルコール化合物の各成分を、2種類以上含む化合物を用いても良い。たとえば、三フッ化ホウ素トリエタノールアミン(F,N)及び硫酸アルミニウム(Al,S)を含む組成物であってもよい。

【0013】本発明におけるアルミニウムの供給原料は特に限定されるものではないが、アルミニウムの硫酸塩、アルミニン酸塩、及びその他の無機アルミニウム化合物、有機アルミニウム化合物、並びにアルミニウム錯体が挙げられる。

【0014】アルミニウムの硫酸塩としては、アンモニウム明礬、ヒドロキシン硫酸アルミニウム、及び硫酸アルミニウム等が挙げられる。

【0015】アルミニン酸塩としてはアルミニン酸リチウム、アルミニン酸ナトリウム、アルミニン酸カリウム、アルミニン酸カルシウム、及びアルミニン酸マグネシウム等が挙げられる。

【0016】その他の無機アルミニウム化合物としては、ボーキサイト、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、リン酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、フッ化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、炭酸水酸化アルミニウム、合成ヒドロタルサイト、及びメタケイ酸アルミニウム等がある。

【0017】有機アルミニウム化合物としては、ステアリン酸アルミニウム、シュウ酸アルミニウム、アルミニウムイソプロポキシド、及びギ酸アルミニウム等が挙げられる。

【0018】アルミニウム錯体としては、トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム等がある。

【0019】これらのアルミニウム化合物のうちの1種又は2種以上が使用可能である。本発明では、イオウの供給原料となるアルミニウムの硫酸塩が好ましい。

【0020】また、イオウの供給原料は特に限定されるものではないが、イオウ及びイオウ華等の元素状態のイオウの他に、砒化物、硫酸、硫酸塩、亜硫酸、亜硫酸塩、チオ硫酸、チオ硫酸塩、及び有機イオウ化合物等が挙げられる。

【0021】硫化物としては、硫化マグネシウム、硫化カルシウム、硫化鉄、及び五硫化リリン等が挙げられる。

【0022】硫酸塩としては、硫酸アニリン、硫酸アルミニウム、硫酸アンモニウム、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、ナトリウム明礬、カリウム明礬、アンモニウム明礬、並びに硫酸ヒドロキシルアミン等が挙げられる。

【0023】亜硫酸塩としては、亜硫酸水素アンモニウム及び亜硫酸カルシウム等が挙げられる。

【0024】チオ硫酸塩としては、チオ硫酸アンモニウム及びチオ硫酸バリウム等が挙げられる。

【0025】有機イオウ化合物としては、スルホン酸誘

導体、スルホン酸誘導体の塩、メルカプタン、チオエニン、チオフェン誘導体、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、及びポリフェニレンサルファイト等の樹脂が挙げられる。

【0026】本発明では、これらのイオウ化合物の1種又は2種以上が使用可能である。上記イオウ化合物の中では水への溶解性が高く、製造コストが安く、かつ凝結性状が優れる点から硫酸又は硫酸塩がより好ましく、硫酸塩のうちアンモニウム明礬が最も好ましい。

【0027】また、フッ素の供給原料は特に限定されないが、液体急結剤に含まれる溶剤に溶解又は分散されるものが好ましい。すなわち、有機フッ素化合物、フッ化塩、ケイフッ化塩、フッ化ホウ素塩、及びヘキサフルオロリン酸塩等が挙げられる。

【0028】有機フッ素化合物として、フロリナート、及びフロン類等の有機フッ素化合物等が挙げられる。

【0029】フッ化塩として、フッ化アルミニウム、フッ化アンモニウム、及びフッ化カルシウム等が挙げられる。

【0030】ケイフッ化塩として、ケイフッ化アンモニウム及びケイフッ化マグネシウム等が挙げられる。

【0031】フッ化ホウ素塩として、フッ化ホウ素酸、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素セノエチルアミンコンプレックス、三フッ化ホウ素酢酸コンプレックス、ホウフッ化第一鉄、及びホウフッ化アンモニウム等が挙げられる。

【0032】ヘキサフルオロリン酸塩として、ヘキサフルオロリン酸、ヘキサフルオロリン酸の塩、及びヘキサフルオロリン酸アンモニウム等が挙げられる。

【0033】これらフッ素化合物のうちの1種又は2種以上が使用可能である。本発明では、安全性が高く、製造コストが安く、かつ凝結性状が優れる点から、フッ化塩、ケイフッ化塩、及びホウフッ化塩が好ましい。

【0034】また、本発明のアミノアルコール化合物は、特に限定されないが、液体急結剤に含まれる溶剤に溶解可能又は分散可能であれば良い。

【0035】本発明におけるアミノアルコール化合物とは、構造式においてN-R-OH構造を有する有機化合物である。ここで、Rは通常アルキル基又はアリル基と呼ばれる原子団であり、たとえば、メチレン基、エチレン基、n-ブロピレン基等の直鎖型のアルキル基、イソブロピル基等の枝分かれ構造を有するアルキル基、並びに、フェニル基及びベンジル基等の芳香族環を有するアリル基等が挙げられる。Rは窒素原子と2箇所以上で結合してもよく、Rの一部または全部が環状構造であってもよい。Rは複数の水酸基と結合してもよい。Rはアルキル基の一部に炭素及び水素以外の元素、例えばイオウ、フッ素、塩素、及び酸素等が含まれていてもよい。また、Rには複数の水酸基が結合してもよい。

【0036】このようなアミノアルコール化合物の例と

JEST AVAILABLE COPY

(4)

特開2003-246659

5

しては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、三フッ化ホウ素トリエタノールアミン、並びにこれらの誘導体等が挙げられる。

【0037】本発明では上記アミノアルコール化合物のうちの1種又は2種以上を使用することができる。また、本発明におけるアミノアルコール化合物としては、ジエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、及びそれらの混合物が好ましく、ジエタノールアミン及びN,N-ジメチルエタノールアミンの混合物がより好ましい。

【0038】本液体急結剤用組成物の配合は、凝結性状、懸濁性、及びポンプ圧送性等から、SO<sub>3</sub>換算のイオウ100部に対して、アルミニウムがAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で25~110部、フッ素が元素換算で2.5~50部、及びアミノアルコール化合物が1~50部である必要がある。アミノアルコール化合物中にイオウ、アルミニウム、及びフッ素の各元素が含まれる場合は、アミノアルコールの配合量から、SO<sub>3</sub>換算のイオウ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算のアルミニウム、及び元素換算のフッ素を減じた量とする。

【0039】上記配合において、イオウを含まない場合は液体急結剤のpHが高くアルカリ性になることがあり、アルミニウム、フッ素、及びアミノアルコール化合物の含有量が上記の配合量未満では十分な凝結性状が得られない場合があり、アルミニウム、フッ素、又はアミノアルコール化合物の含有量が上記の配合量を超えると流动性が低下し、ポンプ圧送性が低下する場合がある。

【0040】また、本液体急結剤用組成物は通常、溶剤と混合して液体急結剤として使用される。溶剤としてはメタノール、エタノール、及びイソプロピルアルコール等のアルコール類、エチレングリコール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、1,4-ジオキサン、デトロヒドロフラン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド(DMF)、及びジメチルアセトアミド(DMAc)等のアミド類、水、並びにプロピレンカーバイド等の各種溶剤を1種又は2種以上使用できる。

【0041】また、本発明では、イオウ、フッ素、及びアルミニウムの3元素のうち1種又は2種以上を元素成分としてを含有する溶剤を用いても良く、また、液体のアミノアルコール化合物を溶剤として用いても良い。

【0042】すなわち、イオウを含む溶剤としてはジメチルスルホキシド(DMSO)等が挙げられる。フッ素を含む溶剤としてはフロリナート等が挙げられる。

【0043】これら溶剤のうち、アルコール類、アミノアルコール化合物、グリコール類、1,4-ジオキサン、デトロヒドロフラン、ケトン類、アミド化合物、ニトリル化合物、及びジメチルスルホキシド(DMSO)等の水溶性の

6

溶剤又は水を1種又は2種以上用いることが好ましく、アミノアルコール化合物及びアミド化合物がより好ましい。

【0044】本液体急結剤用組成物を溶剤中に溶解又は分散し、本液体急結剤とする方法は特に限定されるものではなく、それぞれの材料を同時に混合しても良いし、又はその一部、或いは全部を混合しておいても差し支えない。混合装置としては、既存のいかなる装置も使用可能であり、例えば、頸胴ミキサー、オムニミキサー、ヘンシェルミキサー、V型ミキサー、ナウターミキサー、及びボールミル等が挙げられる。また、上記の溶解又は分散処理後、更に超音波モジナイザー等を用いて分散処理を行ってもよい。

【0045】本液体急結剤は、溶液状態のものだけでなく、有効成分が液体中に分散した状態で存在している懸濁液も含む。懸濁液中の懸濁粒子のサイズは特に限定されるものではないが、懸濁粒子の分散性から、平均粒子サイズが20μm以下であることが好ましく、5μm以下であることがより好ましい。

【0046】本液体急結剤中、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算のアルミニウム成分、SO<sub>3</sub>換算のイオウ、元素換算のフッ素の3元素、並びに、アミノアルコール化合物の含有量の合計が液体急結剤全体の10~60%であることが好ましく、25~40%であることがより好ましい。上記合計が10%未満では優れた凝結性状が得られない場合があり、60%を超えるものでは、液の粘性が高くポンプでの圧送性が悪くなる場合がある。

【0047】また、本液体急結剤用組成物は粉末状態でセメントコンクリートに添加しても良いが、上記の方法で本液体急結剤用組成物を溶剤等に溶解又は分散させて本液体急結剤とし、現場にてセメントコンクリートと混合して用いる方が好ましい。

【0048】本発明の1A族元素とは、周期律表上の1A族に属する元素であればよい。すなわち、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、及びセシウムを指す。放射性元素のフランシウムは除外される。これらの元素の供給原料となる化合物の形態は特に限定されるものではない。

【0049】1A族化合物の供給原料としては、1A族元素のフッ化物、ケイ酸塩、ケイフッ化塩、明礬類、酸化物、塩化物、水酸化物、硝酸塩、亞硝酸塩、リン酸塩、リン酸1水素塩、リン酸2水素塩、ケイ酸塩、アルミニン酸塩、硫酸塩、チオ硫酸塩、硫化塩、炭酸塩、重炭酸塩、シウウ酸塩、及びホウ酸塩等が使用可能であり、これら化合物のうちの1種又は2種以上が使用可能である。

【0050】これらの塩のうち、コンクリートに通常使用される鉄筋及び鉄骨への影響が少ない水酸化物、亞硝酸塩、リン酸塩、リン酸1水素塩、リン酸2水素塩、ケイ酸塩、アルミニン酸塩、チオ硫酸塩、硫化塩、炭酸塩、

TEST AVAILABLE COPY

(5)

特開2003-246659

8

7  
重炭酸塩、シウ酸塩、及びホウ酸塩等が好ましい。

【0051】1A族元素のうち、入手が容易であるリチウム、ナトリウム、及び/又はカリウムを含有する化合物が好ましく、経済性の面からナトリウム及び/又はカリウムを含む化合物がより好ましい。

【0052】1A族元素の配合量は特に限定されないが、SO<sub>4</sub>換算のイオウ100部に対して1A族元素の含有量が酸化物換算(1A族元素をRとしたときのR:O換算値)で2.5~50部であることが好ましい。1A族元素の配合量が2.5部未満では、1A族元素による凝結性状及び強度発現性の向上が認められず、1A族元素の配合量が50部を超えると、懸濁性及びポンプ圧送性が低下し、液体急結剤又は吹付け材として使用できない場合がある。

【0053】本液体急結剤は、人体への影響が少ない弱アルカリ性~酸性であることが好ましい。

【0054】本発明では、pH調整剤、分散剤、安定化剤、防凍剤、水溶性促進剤、AE剤、減水剤、AE減水剤、凝結遲延剤、増粘剤、繊維、及び微粉等の添加剤を本発明の目的を実質的に阻害しない範囲で併用することが可能である。

【0055】本液体急結剤の使用量は、固形分換算でセメント100部に対して2~15部が好ましい。本液体急結剤の使用量が2部未満では優れた凝結性状が発揮されない場合があり、15部を超えると長期強度発現性が悪くなる場合がある。

【0056】本液体急結剤を用いる場合、セメント100部に対して水を25~70部使用するのが好ましい。水が25部未満では水分が不足して混練できず、70部を超えるといわゆる「シャブコン」となり、十分な強度を発現しないからである。なお、配合検討時は、骨材、各種添加剤、及び本液体急結剤に含まれる水分量も考慮すべきである。

【0057】本発明で使用するセメントは特に限定されるものではなく、普通、早強、超早強、中磨耗、及び低熱等の各種ポルトランドセメントの他に、ポルトランドセメントに高炉スラグ、フライアッシュ、シリカ、及び/又は石灰石微粉末等を混合した各種混合セメントのいずれも使用可能であり、入手の容易さからポルトランドセメントが好ましく、普通ポルトランドセメントが最も好ましい。

【0058】本吹付け工法としては、一般的に行われている湿式の吹付け工法及び乾式の吹付け工法が使用可能である。湿式工法としては、セメントコンクリートに本急結剤を混合する方法等が挙げられ、乾式の吹付け工法としては、セメント、砂、及び砂利の組成物に水及び本液体急結剤を混合する方法が挙げられる。

【0059】本液体急結剤をセメントコンクリートに混合し、本吹付け材とする方法としては、Y字管等を用いて吹付け直前に混合することが好ましい。具体的には、圧送されてきたセメントコンクリートに液体急結剤を添

加し、本吹付け材が吐出されるまでの時間を10秒以内にすることが好ましく、2秒以内がより好ましい。

【0060】また、本吹付け材を地山の法面に直接、又はフレーム骨格を配置した個所に吹付けることも可能である。ここで、フレーム骨格とは、金網、鉄筋、及び鉄骨等を組み合わせて壁面に固定したものであり、該フレーム骨格に本吹付け材を吹付け、鉄筋類含有セメントコンクリートフレームとする。

【0061】

10 【実施例】以下、実験例に基づき本発明をさらに詳細に説明する。

【0062】実験例1

C/S(セメント/砂比)=1/2.5、W/C(水/セメント比)=45%のモルタルをポリカルボン酸系の減水剤を使用してSL(スランプ値)-18cm程度に調整し、モルタル中のセメント100部に対して、表1に示した組成の液体急結剤10部を混合して型枠内へ詰め込み、プロクター貫入抵抗を測定して凝結性状を確認した。試験環境温度は20°Cである。結果を表1に併記する。

20 【0063】<使用材料>使用した材料は、断りのない限り和光純業工業(株)1級試薬を用いた。

【アルミニウムの供給原料】A:水酸化アルミニウム、B:硫酸アルミニウム8水塩

【イオウの供給原料】B:硫酸アルミニウム8水塩、C:硫酸(95%以上品、和光純業)、H:硫酸グアナソール

【フッ素の供給原料】D:フッ化カルシウム、E:ケイフッ化マグネシウム

【アミノアルコール化合物】F:ジエタノールアミン、G:N,Nジメチルエタノールアミン

【1A族元素の供給原料】H:水酸化カリウム、I:炭酸リチウム、J:炭酸ナトリウム、K:炭酸カリウム  
水:水道水

液体急結剤:上記化合物を表1記載の元素組成になるよう計算して混合した。混合して得られた液体急結剤用組成物及び水を質量比1:1でボールミル混合し、混合物を80°Cで3時間攪拌して得られた液体を試験に供した。

セメント:普通ポルトランドセメント、電気化学工業(株)製、比重3.16

40 砂:新潟県姫川産川砂、比重2.62

減水剤:ポリカルボン酸系高性能AE減水剤

【0064】<測定方法>

プロクター貫入抵抗-(凝結性状):ASTM C 403「貫入抵抗によるコンクリートの凝結時間試験方法」に準拠。モルタル及び急結剤を混合後1分、3分、10分の凝結性状を評価した。

ポンプ圧送性:液体急結剤を混合して20°Cで72時間静置後、直径4cm、長さ50cmのホース中に液体急結剤を満たして圧送圧力0.5MPaにて圧送がスムーズにできたものを

○、圧送可能であったが脈流発生等により不安定であっ

BEST AVAILABLE

## BEST AVAILABLE COPY

(6)

特開2003-246659

9

10

たものを△、圧送が困難な場合を×とした。

\*【表1】

【0065】

\*

実験 No.	液体急結剤中の主要成分(%)				使用材料	pH	プロクター貯入強度 (N/mm²)			備考
	イオウ	アルミニウム	フッ素	ジメチルコール			10分	3分	1分	
	SO <sub>3</sub> 換算	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 換算	元素換算	—	酸化チタン		1分	3分	10分	
I-1	0.0	60.0	15.0	10.0	0.0A,D,F	C	0.0	0.6	2.2	○
I-2	100.0	0.0	15.0	10.0	0.0C,D,F	A	0.0	0.0	0.8	○
I-3	100.0	60.0	0.0	10.0	0.0A,B,F	B	0.6	2.8	3.4	○
I-4	100.0	60.0	15.0	0.0	0.0A,B,D	B	1.1	4.2	7.0	○
I-5	100.0	20.0	15.0	10.0	0.0B,C,D,F	B	0.3	2.2	8.4	○
I-6	100.0	25.0	15.0	10.0	0.0B,C,D,F	B	0.6	2.8	14.0	○
I-7	100.0	60.0	15.0	10.0	0.0A,B,D,F	B	1.4	5.6	16.8	○
I-8	100.0	110.0	15.0	10.0	0.0A,B,D,F	B	1.7	7.0	18.5	○
I-9	100.0	120.0	15.0	10.0	0.0A,B,D,F	B	1.7	7.3	19.6	△
I-10	100.0	60.0	2.0	10.0	0.0A,B,D,F	B	0.6	3.8	7.8	○
I-11	100.0	60.0	2.5	10.0	0.0A,B,D,F	B	0.6	4.2	11.8	○
I-12	100.0	60.0	50.0	10.0	0.0A,B,D,F	B	1.7	6.4	20.2	○
I-13	100.0	60.0	65.0	10.0	0.0A,B,D,F	B	2.0	9.0	20.7	△
I-14	100.0	60.0	15.0	0.6	0.0A,B,D,F	B	1.1	3.4	8.7	○
I-15	100.0	60.0	15.0	1.0	0.0A,B,D,F	B	1.4	4.8	15.4	○
I-16	100.0	60.0	15.0	60.0	0.0A,B,D,F	B	1.4	5.9	17.8	○
I-17	100.0	60.0	15.0	60.0	0.0A,B,D,F	B	1.4	4.5	15.4	△
I-18	100.0	60.0	15.0	10.0	0.0A,B,E,F	B	1.3	5.4	17.0	○
I-19	100.0	60.0	15.0	10.0	0.0A,B,D,G	B	1.1	5.0	16.2	○
I-20	100.0	60.0	15.0	10.0	0.0A,B,D,E,G	B	1.7	6.8	17.8	○
I-21	100.0	60.0	15.0	10.0	2.0A,B,D,G,H	B	1.7	6.2	17.4	○
I-22	100.0	60.0	15.0	10.0	2.5A,B,D,G,H	B	1.7	6.4	18.2	○
I-23	100.0	60.0	15.0	10.0	50.0A,B,D,C,H	B	3.6	9.8	23.1	○
I-24	100.0	60.0	15.0	10.0	55.0A,B,D,C,H	B	3.4	10.4	21.3	△
I-25	100.0	60.0	15.0	10.0	30.0A,B,D,P,H	B	2.5	9.5	22.7	○
I-26	100.0	60.0	15.0	10.0	30.0A,B,D,P,J	B	2.5	9.0	20.2	○
I-27	100.0	60.0	15.0	10.0	30.0A,B,D,F,J	B	2.2	8.4	19.8	○
I-28	100.0	60.0	15.0	10.0	30.0A,B,D,F,K	B	2.2	9.2	21.3	○

注:pH欄の記号は、A:pH2未満、B:pH2~6、C:pH6を越える。

※した。結果を表2に示す。なお、液体急結剤の固形分含量は約40%であった。

【0066】実験例2

実験No.1-25で用いた液体急結剤を使用し、表2に示す

液体急結剤量としたこと以外は、実験例1と同様に試験※

実験 No.	液体急結剤使用量 (kg)	プロクター貯入強度(N/mm²)			備考
		1分	3分	10分	
2-1	0	0.0	0.0	0.0	比較例
2-2	7	1.4	5.9	14.3	実験例
I-25	10	2.5	8.5	22.7	実験例
2-3	15	2.0	8.7	19.6	実験例

【0068】実験例3

単位セメント量430kg/m<sup>3</sup>、石灰石含有量50kg/m<sup>3</sup>、W/C(水/セメント比)=48%、及びs/a(細骨材率)=70%のコンクリートを調製し、コンクリート100容量部中、1容量部のスチール繊維(30mm、比重7.85)を外剤添加し、更に減水剤を添加してSL(スランプ)=20cm程度になるよう調整した。このコンクリートをコンクリート圧送機アリバ-280型(アリバ-社製)により4m<sup>3</sup>/hrの圧送速度、0.4MPaの圧送圧力で空気圧送した。試験環境温度は20°Cである。

【0069】その後、セメント100部に対して、表3に示す組成の液体急結剤10部となるようにポンプで圧送し、吐出口より手前1mに取付けたY字管から圧送空気とともにコンクリートに圧入、混合し、吹付け材として高さ3m、幅3m、奥行き10mの模擬トンネルの壁面に吹付けた。

【0070】得られた吹付け材を観察し、リバウンド率及び吹付け後の変形の有無を調べた結果を表3に併記した。

【0071】&lt;使用材料&gt;

減水剤:ポリカルボン酸系高性能AE減水剤

【0072】&lt;測定方法&gt;

40 変形の有無:模擬トンネルの壁面に吹付け施工後、目視で変形の有無を確認した。吹付け後変形が見られないものを○、若干ダレがあるが実用上問題ないものを△、明らかにダレが発生し、吹付け材として使用不能とされるものを×とした。

リバウンド率:吹付けたコンクリート重量と跳ね返ったコンクリート重量を計測して算出した。

【0073】

【表3】

BEST AVAILABLE COPY

## BEST AVAILABLE COPY

(7)

特開2003-246659

11

実験 No.	被凍結物中の主成分(%)				使用材料	付着性状	ソハクト率 %	pH	備考
	イオウ SO <sub>2</sub> 換算	アルミニウム Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 換算	ブン素 元素換算	アシノカルコル LA換算					
3-1	100.0	80.0	0.0	10.0	30.0	A,B,F	△	15	B 比較例
3-2	100.0	80.0	2.5	10.0	30.0	A,B,D,G,H	○	12	B 實施例
3-3	100.0	60.0	15.0	10.0	30.0	A,B,D,G,H	○	8	B 實施例
3-4	100.0	60.0	50.0	10.0	30.0	A,B,D,G,H	○	7	B 實施例
3-5	100.0	60.0	15.0	10.0	30.0	A,B,E,G,H	○	9	B 實施例

【0074】

【発明の効果】本液体急結剤、本急結性セメントコンクリート、及びこれを用いた吹付け工法は、粉体の急結剤に比べ、①吹付け時の粉塵量を低減し、②リバウンド率を低減することができる、③アルカリによる人体への害が少ない、という長所があり、また、従来の液体急結剤\*

\*に比べ、④定着性が良く、⑤凝結性状が良い、⑥圧送性が良いという特徴を有する。本発明の液体急結剤、吹付け材、及びこれを用いた吹付け工法は、道路、鉄道、及び導水路等のトンネル、並びに法面において、露出した地山面にセメントコンクリートを吹付ける工法に有効である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.  
// C04B 103:12

識別記号

F I  
C04B 103:12

コード(参考)

(72) 発明者 岩崎 呂浩  
新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地  
電気化学工業株式会社青海工場内(72) 発明者 石田 積  
新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地  
電気化学工業株式会社青海工場内  
Fターミン(参考) 4G012 MA00 MB08 MB11 PB03 PB09  
PB10 PB20 PC06 PE04

BEST AVAILABLE COPY

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-246659  
(43)Date of publication of application : 02.09.2003

(51)Int.Cl.

C04B 22/06  
C04B 22/12  
C04B 22/14  
C04B 24/12  
C04B 28/02  
// C04B103:12

(21)Application number : 2002-049276

(22)Date of filing : 26.02.2002

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK

(72)Inventor : NAKAJIMA YASUHIRO  
MORIOKA MINORU  
MIZUSHIMA KAZUYUKI  
IWASAKI MASAHIRO  
ISHIDA TSUMORU

## (54) COMPOSITION OF LIQUID QUICK SETTING AGENT, LIQUID QUICK SETTING AGENT, SPRAY MATERIAL AND SPRAY METHOD USING THE SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a composition of a liquid quick setting agent having advantages that the quantity of dust produced in a spray work is reduced and the excellent quantitative accuracy of a material, the excellent mixing property with cement concrete and excellent setting property are attained, the liquid quick setting agent, a spray material and a spraying method thereof.

**SOLUTION:** The composition of the liquid quick setting agent contains three elements of aluminum, sulfur and fluorine as element components and an amino alcohol compound as a compound component in a prescribed blending ratio. The liquid quick setting agent, the spray material and the spraying method thereof are provided. The spray material is characterized by (1) reducing the quantity of dust in the spray work, (2) decreasing rebound rate, (3) eliminating the damage to human body due to alkali, having (4) the excellent quantitative property, (5) the excellent setting property and (6) excellent forcibly feeding property and then is suitable for construction method of road, railway and the tunnel wall surface of headrace or the like and the spraying on a slope.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The constituent for liquid accelerating agents characterized by containing an amino alcohol compound as a component in aluminum, sulfur and 3 element components of a fluorine, and a list, and carrying out [ aluminum ] 1-50 section content of the 2.5 to 50 section, and the amino alcohol conversion to the sulfur 100 section of SO3 conversion.

[Claim 2] The constituent for liquid accelerating agents according to claim 1 characterized by carrying out 2.5-50 section content of the 1A group element by oxide conversion to the sulfur 100 section of SO3 \*\*\*\*\*.

[Claim 3] The liquid accelerating agent characterized by containing the constituent for liquid accelerating agents according to claim 1 or 2.

[Claim 4] The liquid accelerating agent according to claim 3 characterized by the sum total of the content of the aluminum of 2Oaluminum3 conversion, the content of the sulfur of SO3 conversion, the content of the fluorine of element conversion, and the content of an amino alcohol compound being 10 - 60% among a liquid accelerating agent.

[Claim 5] The spraying material containing a liquid accelerating agent according to claim 3 or 4 and cement concrete.

[Claim 6] The spray method of construction characterized by using a spraying material according to claim 5.

[Translation done.]

BEST AVAILABLE COPY

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] the natural ground which exposed this invention to the tunnel of a route, a railroad, a headrace, etc., and the list in the slope — the constituent for liquid accelerating agents used in case a field is sprayed in the cement concrete of quick setting nature, a liquid accelerating agent, a spraying material, and this were used — it sprays and is related with a method of construction.

[0002] Moreover, the cement concrete as used in the field of this invention is the generic name of cement paste, mortar, and concrete. In addition, unless it specifies, mass criteria show especially the section and % in this invention.

[0003]

[Description of the Prior Art] In order to prevent conventionally crash of the natural ground exposed in the excavation work of a tunnel etc., the method of construction which sprays the quick setting nature concrete which mixed the accelerating agent of fine particles to concrete is used (JP,60-4149,B, JP,9-19910,A, JP,10-87358,A, etc.).

[0004] As an accelerating agent of the fine particles used by these spray methods of construction, calcium aluminates were used as the principal component and what mixed an aluminate or an aluminum sulfate of 1A group element etc. was used.

[0005] However, in respect of [ accelerating agent / of the fine particles which used the carbonate of 1A element salt of an ulmin acid, a calcium aluminate, and 1A group element etc. as the principal component ] safety, it is the thing of a low pH value and alkalescence — acidity, and an accelerating agent neutral [ desirable ] or weak acidic were called for.

[0006] Since cement concrete was not fully mixed but a part was breathed out as dust as it is, the accelerating agent of fine particles had the case which is not desirable on the increase of the amount of dust near a construction site, and work environment. Moreover, also when \*\*\*\*(ing) an accelerating agent to a powder pressure feeder on the spot, the problem of dust may generate the accelerating agent of fine particles.

[0007] The accelerating agent of fine particles had the case where constraint of a construction system — there is the need of the quantum precision of an ingredient being inferior as compared with a liquid accelerating agent in order to feed by fine particles and mixing of Ayr when the distance to the location of cement concrete press fit from a powder pressure feeder turns into a long distance, having to shorten conveying distance when considering as a uniform spraying material, and optimizing the diameter of a feeding hose — was received.

[0008] Moreover, what uses an aluminum sulfate etc. as a principal component as a liquid accelerating agent is known (JP,2000-219553,A etc.). However, since there was a problem in the shape of concretive, the danger of exfoliation was high, when it thickness-blew and carried out in the weak tunnel inside of a pit of a base rock.

[0009] As a result of examining many things in view of the above situation that said technical problem should be canceled, this invention persons did not have the damage to the body by \*\* alkali with which a specific spraying material can reduce the amount of dust at the time of \*\* spraying, and can reduce the rate of \*\* rebound, and \*\* quantum nature acquires the knowledge of it being good and having the advantage in which \*\* pumpability with the sufficient shape of \*\* concretive is good, and they came to complete this invention.

[0010]

TEST AVAILABLE COPY

[Means for Solving the Problem] Namely, this invention contains an amino alcohol compound as a component in aluminum, sulfur and 3 element components of a fluorine, and a list, and the sulfur 100 section of SO<sub>3</sub> conversion is received. For aluminum the fluorine of the 25 to 110 section, and element conversion by 2Oaluminum3 conversion The 2.5 to 50 section, And it is the constituent for liquid accelerating agents characterized by carrying out 1-50 section content of the amino alcohol compound. It is this constituent for liquid accelerating agents characterized by carrying out 2.5-50 section content of the 1A group element by oxide conversion to the sulfur 100 section of SO<sub>3</sub> conversion. It is the liquid accelerating agent characterized by containing this constituent for liquid accelerating agents. The content of the aluminum of 2Oaluminum3 conversion, the content of the sulfur of SO<sub>3</sub> conversion, It is this liquid accelerating agent characterized by the sum total of the content of the fluorine of element conversion and the content of an amino alcohol compound being 10 - 60% among a liquid accelerating agent. It is a spraying material containing this liquid accelerating agent and cement concrete, and is the spray method of construction characterized by using this spraying material.

[0011] Hereafter, this invention is explained to a detail. The constituents for these liquid accelerating agents are aluminum (aluminum), sulfur (S), 3 element components of a fluorine (F), and a constituent characterized by containing an amino alcohol compound (N) as a compound component. For example, it is characterized by including the three above-mentioned element and an amino alcohol compound like the constituent containing an aluminum hydroxide (aluminum), a flower of sulfur (S), a calcium fluoride (F), and 2-diethylamino ethanol (N).

[0012] Moreover, in the constituent for these liquid accelerating agents, the compound which contains two or more kinds of each component of an amino alcohol compound in aluminum, sulfur and 3 element components of a fluorine, and a list may be used. For example, you may be a constituent containing boron-trifluoride triethanolamine (F, N) and an aluminum sulfate (aluminum, S).

[0013] Although especially the feed of the aluminum in this invention is not limited, an aluminum complex is mentioned to the sulfate of aluminum, an aluminate and other inorganic aluminium compounds, an organoaluminium compound, and a list.

[0014] As a sulfate of aluminum, ammonium alum, a hydroxy aluminum sulfate, an aluminum sulfate, etc. are mentioned.

[0015] As an aluminate, an ulmin acid lithium, a sodium aluminate, potassium aluminate, a calcium aluminate, ulmin acid magnesium, etc. are mentioned.

[0016] As other inorganic aluminium compounds, there are a bauxite, an aluminum oxide, an aluminum hydroxide, an aluminum chloride, aluminium phosphate, an aluminium nitrate, aluminum fluoride, a polyaluminum chloride, an aerated water aluminum oxide, synthetic hydrotalcite, a meta-aluminum silicate, etc.

[0017] As an organoaluminium compound, aluminum stearate, oxalic acid aluminum, aluminum isopropoxide, formic-acid aluminum, etc. are mentioned.

[0018] There is tris (8-hydroxyquinolinate) aluminum etc. as an aluminum complex.

[0019] One sort in these aluminium compounds or two sorts or more are usable. The sulfate of the aluminum which serves as sulphuric feed in this invention is desirable.

[0020] Moreover, although especially sulphuric feed is not limited, a sulfide, a sulfuric acid, a sulfate, a sulfurous acid, a sulfite, a thiosulfuric acid, a thiosulfate, an organic sulfur compound, etc. are mentioned other than the sulfur of element conditions, such as sulfur and a flower of sulfur.

[0021] As a sulfide, sulfuration magnesium, calcium sulfide, an iron sulfide, phosphorus pentasulfide, etc. are mentioned.

[0022] As a sulfate, hydroxylamine sulfate etc. is mentioned to aniline sulfate, an aluminum sulfate, an ammonium sulfate, magnesium sulfate, a manganese sulfate, a barium sulfate, a calcium sulfate, sodium alum, potassium alum, ammonium alum, and a list.

[0023] As a sulfite, hydrogen sulfite ammonium, calcium sulfite, etc. are mentioned.

[0024] Ammonium thiosulfate, barium thiosulfate, etc. are mentioned as a thiosulfate.

[0025] As an organic sulfur compound, resin, such as the salt of a sulfonic-acid derivative and a sulfonic-acid derivative, a mercaptan, a thiophene, a thiophene derivative, the poly ape phone, polyether sulphone, and polyphenylene sulfide, is mentioned.

[0026] In this invention, one sort of these sulfur compounds or two sorts or more are usable. In the above-mentioned sulfur compound, the solubility to water is high, and a manufacturing cost is cheap, and a point to the sulfuric acid or sulfate in which the shape of concretive is excellent is more

desirable, and ammonium alum is the most desirable among sulfates.

[0027] Moreover, although especially the feed of a fluorine is not limited, what is dissolved or distributed by the solvent contained in a liquid accelerating agent is desirable. That is, an organic fluorine compound, fluoride salt, cay fluoride salt, a boron fluoride salt, a hexa fluorophosphoric acid salt, etc. are mentioned.

[0028] As an organic fluorine compound, organic fluorine compounds, such as FURORINATO and chlorofluocarbon, etc. are mentioned.

[0029] As fluoride salt, aluminum fluoride, ammonium fluoride, a calcium fluoride, etc. are mentioned.

[0030] Ammonium fluorosilicate, magnesium hexafluosilicate, etc. are mentioned as cay fluoride salt.

[0031] As a boron fluoride salt, fluoroboric acid, a boron trifluoride, boron-trifluoride monoethyl amine complex, a boron-trifluoride acetic acid boron trifluoride complex, the HOUFUTSU-ized first iron and, ammonium fluoroborate, etc. are mentioned.

[0032] As a hexa fluorophosphoric acid salt, the salt of hexa fluorophosphoric acid and hexa fluorophosphoric acid, hexa fluorophosphoric acid ammonium, etc. are mentioned.

[0033] One sort in these fluorine compounds or two sorts or more are usable. The point that safety is high, and a manufacturing cost is cheap, and the shape of concretive is excellent in this invention to fluoride salt, cay fluoride salt, and a HOUFUTSU-ized salt are desirable.

[0034] Moreover, although not limited, if the dissolution to the solvent contained in a liquid accelerating agent being possible or distribution is possible for especially the amino alcohol compound of this invention, it is good.

[0035] The amino alcohol compound in this invention is an organic compound which has N-R-OH structure in a structure expression. Here, the allyl group which has aromatic series rings, such as a phenyl group and benzyl, is mentioned to the alkyl group which R is a group usually called an alkyl group or an allyl group, for example, has branching structures, such as an alkyl group of straight chain molds, such as a methylene group, ethylene, and n-propylene radical, and an isopropyl group, and a list. R may be combined with the nitrogen atom by two or more places, and a part or all of R may be cyclic structure. R may combine with two or more hydroxyl groups. As for R, elements other than carbon and hydrogen, for example, sulfur, a fluorine, chlorine, oxygen, etc. may be contained at a part of alkyl group. Moreover, two or more hydroxyl groups may combine with R.

[0036] As an example of such an amino alcohol compound, these derivatives etc. are mentioned to ethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, N-methyldiethanolamine, N,N-dimethylethanolamine, N,N-dibutylethanolamine, N-(2-aminoethyl) ethanolamine, boron-trifluoride triethanolamine, and a list.

[0037] In this invention, one sort in the above-mentioned amino alcohol compound or two sorts or more can be used. Moreover, as an amino alcohol compound in this invention, diethanolamine, N,N-dimethylethanolamine, and those mixture are desirable, and the mixture of diethanolamine and N,N-dimethylethanolamine is more desirable.

[0038] For aluminum, the 25 to 110 section and a fluorine need to be [ the 2.5 to 50 section and the amino alcohol compound of combination of the constituent for these liquid accelerating agents ] the one to 50 sections in element conversion at 2Oaluminum3 conversion to the sulfur 100 section of the shape of concretive, a suspensibility, pump pumpability, etc. to SO3 conversion. When each element of sulfur, aluminum, and a fluorine is contained in an amino alcohol compound, it considers as the amount which reduced the sulfur of SO3 conversion, the aluminum of 2Oaluminum3 conversion, and the fluorine of element conversion from the loadings of amino alcohol.

[0039] In the above-mentioned combination, if pH of a liquid accelerating agent may become alkalinity highly, the shape of concretive [ with the content of aluminum, a fluorine, and an amino alcohol compound sufficient with under the above-mentioned loadings ] may not be acquired and the content of aluminum, a fluorine, or an amino alcohol compound exceeds the above-mentioned loadings when sulfur is not included, a fluidity may fall, and pump pumpability may fall.

[0040] Moreover, it mixes with a solvent and the constituent for these liquid accelerating agents is usually used as a liquid accelerating agent. as a solvent -- amides, such as aromatic series, such as ether, such as ketones, such as glycols, such as alcohols, such as a methanol, ethanol, and isopropyl alcohol, and ethylene glycol, an acetone, and a methyl ethyl ketone, 1,4-dioxane, and a tetrahydrofuran, toluene, and a xylene, a formamide, dimethylformamide (DMF), and dimethylacetamide (DMAc), water, and a list -- various solvents, such as propylene carbide, -- one sort -- or two or more sorts can be used.

[0041] Moreover, in this invention, the solvent which contains one sort or two sorts or more in sulfur, a fluorine, and three elements of aluminum as an element component may be used, and the amino alcohol compound of a liquid may be used as a solvent.

[0042] That is, dimethyl sulfoxide (DMSO) etc. is mentioned as a solvent containing sulfur. FURORINATO etc. is mentioned as a solvent containing a fluorine.

[0043] It is desirable one sort or to use two or more sorts of a water-soluble solvent or water, such as alcohols, an amino alcohol compound, glycols, 1,4-dioxane, tetrahydrofuran, ketones, an amide compound, a nitryl compound, and dimethyl sulfoxide (DMSO), among these solvents, and an amino alcohol compound and an amide compound are more desirable.

[0044] The constituent for these liquid accelerating agents is dissolved or distributed in a solvent, and it is not limited and each ingredient may be mixed simultaneously, and even if especially the approach of making it into this liquid accelerating agent mixes the part or all beforehand, it does not interfere. As mixed equipment, any existing equipments are usable, for example, a tilting drum mixer, the Omni mixer, a Henschel mixer, a V type mixer, a NAUTA mixer, a ball mill, etc. are mentioned. Moreover, distributed processing may be further performed after the above-mentioned dissolution or distributed processing using an ultrasonic homogenizer etc.

[0045] This liquid accelerating agent contains not only the thing of a solution condition but the suspension which exists after the active principle has distributed in a liquid. Although especially the size of the suspension particle in suspension is not limited, it is desirable that the dispersibility of a suspension particle to average grain size is 20 micrometers or less, and it is more desirable that it is 5 micrometers or less.

[0046] Among this liquid accelerating agent, it is desirable in three elements of the aluminum component of  $2\text{O} \text{aluminum}^3$  conversion, the sulfur of  $\text{SO}_3$  conversion, and the fluorine of element conversion, and a list that the sum total of the content of an amino alcohol compound is 10 – 60% of the liquid quick setting whole agent, and it is more desirable in them that it is 25 – 40%. In what the shape of concretive [ the above-mentioned sum total exceeded / shape / in less than 10% ] may not be acquired, and exceeds 60%, the pumpability in a pump may become [ the viscosity of liquid ] high bad.

[0047] Moreover, although the constituent for these liquid accelerating agents may be added to cement concrete in the state of powder, it is more desirable to make a solvent etc. dissolve or distribute the constituent for these liquid accelerating agents by the above-mentioned approach, to consider as this liquid accelerating agent, to mix with cement concrete on the spot, and to use.

[0048] 1A group element of this invention should just be an element belonging to 1A group on the periodic table. That is, a lithium, sodium, a potassium, a rubidium, and caesium are pointed out. The francium of a radioactive element is excepted. Especially the gestalt of the compound used as the feed of these elements is not limited.

[0049] As feed of 1A group compound, the fluoride of 1A group element, a silicate, a cyanide salt, alum, an oxide, a chloride, a hydroxide, a nitrate, a nitrite, phosphate, phosphoric-acid 1 hydrogen salt, phosphoric-acid 2 hydrogen salt, a silicate, an aluminate, a sulfate, a thiosulfate, a sulfuration salt, a carbonate, a bicarbonate, an oxalate, a borate, etc. are usable, and one sort in these compounds or two sorts or more are usable.

[0050] A hydroxide with little effect on the reinforcement and the steel frame which are usually used for concrete among these salts, a nitrite, phosphate, phosphoric-acid 1 hydrogen salt, phosphoric-acid 2 hydrogen salt, a silicate, an aluminate, a thiosulfate, a sulfuration salt, a carbonate, a bicarbonate, an oxalate, a borate, etc. are desirable.

[0051] The compound with which acquisition contains an easy lithium, sodium, and/or a potassium among 1A group elements is desirable, and the compound which contains sodium and/or a potassium from the field of profitability is more desirable.

[0052] Although especially the loadings of 1A group element are not limited, it is desirable that the content of 1A group element is the 2.5 to 50 section to the sulfur 100 section of  $\text{SO}_3$  conversion in oxide conversion ( $\text{R}_2\text{O}$  reduced property when setting 1A group element to R). In the less than 2.5 sections, if improvement in the shape of concretive according [ the loadings of 1A group element ] to 1A group element and on-the-strength manifestation nature is not accepted but the loadings of 1A group element exceed the 50 sections, a suspensibility and pump pumpability may fall and it may be unable to be used as a liquid accelerating agent or a spraying material.

[0053] As for this liquid accelerating agent, it is desirable that the effects on the body are little

alkalescence – acidity.

[0054] It is possible to use together additives, such as pH regulator, a dispersant, a stabilizing agent, a freeze proofing agent, a water-soluble accelerator, an AE agent, a water reducing agent, an AE water-reducing agent, retarding admixture, a thickener, fiber, and fines, in this invention in the range which does not check the object of this invention substantially.

[0055] The amount of this liquid accelerating agent used has the two to 15 desirable section to the cement 100 section at solid content conversion. If the shape of concretive [ the amount of this liquid accelerating agent used excelled / shape / in the less than 2 sections ] may not be demonstrated and it exceeds the 15 sections, long-term strength manifestation nature may worsen.

[0056] When using this liquid accelerating agent, it is desirable to carry out the 25-70 section activity of the water to the cement 100 section. It is because it will become so-called "SHABUKON" and sufficient reinforcement will not be discovered, if moisture can be insufficient, and cannot knead in the less than 25 sections but water exceeds the 70 sections. In addition, the moisture content contained in the aggregate, various additives, and this liquid accelerating agent should also be taken into consideration at the time of combination examination.

[0057] It is not limited, and all of the various blended cement which mixed a blast furnace slag, fly ash, a silica, limestone impalpable powder, etc. to the Portland cement other than various Portland cement, such as high-early-strength, super-high-early-strength one, mean heat, and low fever, of especially the cement used by this invention are usable, the ease of acquisition to its Portland cement is desirable, and its ordinary portland cement is usually the most desirable.

[0058] As this spray method of construction, the wet spray method of construction and the wet dry-type spray method of construction which are generally performed are usable. As a wet construction method, the approach of mixing this accelerating agent etc. is mentioned to cement concrete, and the approach of mixing water and this liquid accelerating agent to cement, sand, and the constituent of ballast is mentioned as a dry-type spray method of construction.

[0059] It is desirable to mix this liquid accelerating agent to cement concrete, to spray using a Y tube etc. as an approach of using as this spraying material, and to mix immediately before. It is desirable to carry out time amount until it specifically adds a liquid accelerating agent to the fed cement concrete and this spraying material is breathed out within 10 seconds, and less than 2 seconds is more desirable.

[0060] Moreover, it is also possible to spray the part which has arranged the direct or frame frame to the slope of a natural ground in this spraying material. Here, with a frame frame, it fixes to a wall surface combining a wire gauze, reinforcement, a steel frame, etc., and this frame frame is sprayed and let this spraying material at it be a reinforcement content cement concrete frame.

[0061]

[Example] Hereafter, based on the example of an experiment, this invention is further explained to a detail.

[0062] Example of experiment 1 C/S(cement / sand ratio) =1/2.5, and W/C(water / cement ratio) =45% mortar were adjusted to about SL(slump index) =18cm using the water reducing agent of a polycarboxylic acid system, and the liquid accelerating-agent 10 section of the presentation shown in a table 1 was mixed to the cement 100 section in mortar, it stuffed into shutting, proctor penetration resistance was measured, and the shape of concretive was checked. Test atmosphere temperature is 20 degrees C. A result is written together to a table 1.

[0063] The <material of construction> As long as there was no notice, Wako Pure Chem Industrial extra pure reagent was used for the used ingredient.

[feed of aluminum] — A: — an aluminum hydroxide and a B:aluminum-sulfate 8 monohydrate

[sulphuric feed] B:aluminum sulfate — 8 monohydrate C : A sulfuric acid (95% or more article, Wako Pure Chem), an H:guanazole sulfate [feed of fluorine] D:calcium fluoride, E: — magnesium-hexafluosilicate [amino alcohol compound] F: — diethanolamine, a G:N,N-dimethylethanolamine [feed of 1A group element] H:potassium hydroxide, I:lithium carbonate, and J:sodium carbonate —

K:potassium carbonate water : Tap water liquid accelerating agent : It calculated and the above-mentioned compound was mixed so that it might become the elementary composition of table 1 publication. Ball mill mixing of the constituent for liquid accelerating agents and water which were mixed and obtained was carried out with the mass ratio 1:1, and the trial was presented with the liquid obtained by stirring mixture at 80 degrees C for 3 hours.

Cement : ordinary portland cement, the DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make, specific gravity. 3.16

sand : The river sand from the Niigata princess river, specific gravity 2.62 water reducing agent : Polycarboxylic acid system high-performance AE water-reducing agent [0064] <Measuring-method> proctor penetration resistance (the shape of concretive): It is based on setting-time test-method of the concrete by ASTM C 403"penetration resistance. The shape of concretive [ for after / mixing / 1 minute, 3 minutes, and 10 minutes ] was evaluated for mortar and an accelerating agent.

Pump pumpability: The liquid accelerating agent was mixed, and although O and feeding of that whose feeding filled the liquid accelerating agent with 20 degrees C in the hose with after 72-hour standing, a diameter [ of 4cm ], and a die length of 5m, and was smoothly completed in feeding pressure 0.5MPa were possible, the case where \*\* and feeding were difficult was made into x for the unstable thing according to pulsating flow generating etc.

[0065]

[A table 1]

実験 No.	液体急結剤中の主要成分(部)					使用材料	pH	プロクター貫入抵抗 (N/mm <sup>2</sup> )			備考	
	イオウ	アルミニウム	フッ素	アミアルコール	IA族元素			1分	3分	10分		
	SO <sub>3</sub> 換算	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 換算	元素換算	-	酸化物換算							
I-1	0.0	60.0	15.0	10.0	0.0	A,D,F	C	0.0	0.6	2.2	○	比較例
I-2	100.0	0.0	15.0	10.0	0.0	C,D,F	A	0.0	0.0	0.8	○	比較例
I-3	100.0	60.0	0.0	10.0	0.0	A,B,F	B	0.6	2.8	3.4	○	比較例
I-4	100.0	60.0	15.0	0.0	0.0	A,B,D	B	1.1	4.2	7.0	○	比較例
I-5	100.0	20.0	15.0	10.0	0.0	B,C,D,F	B	0.3	2.2	8.4	○	比較例
I-6	100.0	25.0	15.0	10.0	0.0	B,C,D,F	B	0.8	2.8	14.0	○	実施例
I-7	100.0	60.0	15.0	10.0	0.0	A,B,D,F	B	1.4	5.6	16.8	○	実施例
I-8	100.0	110.0	15.0	10.0	0.0	A,B,D,F	B	1.7	7.0	18.5	○	実施例
I-9	100.0	120.0	15.0	10.0	0.0	A,B,D,F	B	1.7	7.3	19.6	△	比較例
I-10	100.0	60.0	2.0	10.0	0.0	A,B,D,F	B	0.6	3.6	7.8	○	比較例
I-11	100.0	60.0	2.5	10.0	0.0	A,B,D,F	B	0.8	4.2	11.8	○	実施例
I-12	100.0	60.0	50.0	10.0	0.0	A,B,D,F	B	1.7	8.4	20.2	○	実施例
I-13	100.0	60.0	55.0	10.0	0.0	A,B,D,F	B	2.0	9.0	20.7	△	比較例
I-14	100.0	60.0	15.0	0.5	0.0	A,B,D,F	B	1.1	3.4	8.7	○	比較例
I-15	100.0	60.0	15.0	1.0	0.0	A,B,D,F	B	1.4	4.8	15.4	○	実施例
I-16	100.0	60.0	15.0	50.0	0.0	A,B,D,F	B	1.4	5.9	17.8	○	実施例
I-17	100.0	60.0	15.0	55.0	0.0	A,B,D,F	B	1.4	4.5	15.4	△	比較例
I-18	100.0	60.0	15.0	10.0	0.0	A,B,E,F	B	1.3	5.4	17.0	○	実施例
I-19	100.0	60.0	15.0	10.0	0.0	A,B,D,G	B	1.1	5.0	16.2	○	実施例
I-20	100.0	60.0	15.0	10.0	0.0	A,B,D,F,G	B	1.7	6.2	17.6	○	実施例
I-21	100.0	60.0	15.0	10.0	2.0	A,B,D,G,H	B	1.7	6.2	17.4	○	実施例
I-22	100.0	60.0	15.0	10.0	2.5	A,B,D,G,H	B	1.7	6.4	18.2	○	実施例
I-23	100.0	60.0	15.0	10.0	50.0	A,B,D,G,H	B	3.4	9.8	23.1	○	実施例
I-24	100.0	60.0	15.0	10.0	55.0	A,B,D,G,H	B	3.4	10.4	21.3	△	実施例
I-25	100.0	60.0	15.0	10.0	30.0	A,B,D,P,H	B	2.5	9.5	22.7	○	実施例
I-26	100.0	60.0	15.0	10.0	30.0	A,B,D,F,I	B	2.5	9.0	20.2	○	実施例
I-27	100.0	60.0	15.0	10.0	30.0	A,B,D,F,J	B	2.2	8.4	19.6	○	実施例
I-28	100.0	60.0	15.0	10.0	30.0	A,B,D,F,K	B	2.2	9.2	21.3	○	実施例

Notes: The notation of the pH column exceeds less than two A:pH, B:pH 2-6, and C:pH6.

[0066] The liquid accelerating agent used by example of experiment 2 experiment No.1-25 was used, and it examined like the example 1 of an experiment except having considered as the liquid quick setting dose shown in a table 2. A result is shown in a table 2. In addition, the solid content content of a liquid accelerating agent was about 40%.

[0067]

[A table 2]

実験 No.	液体急結剤使用量 (部)	プロクター貫入抵抗(N/mm <sup>2</sup> )			備考
		1分	3分	10分	
2-1	0	0.0	0.0	0.0	比較例
2-2	7	1.4	5.9	14.3	実施例
2-3	10	2.5	9.5	22.7	実施例
2-4	15	2.0	8.7	19.6	実施例

[0068] Concrete (example of experiment 3 cement-content-per-unit-volume-of-concrete 430 kg/m<sup>3</sup>, limestone content 50 kg/m<sup>3</sup>, W/C(water / cement ratio) = 48%, and s/a(fine total aggregate ratio) = 70%) was prepared, and outside rate addition of the steel fiber (30mm, specific gravity 7.85) of one part by volume was carried out among the concrete 100 part by volume, and it adjusted so that a water reducing agent might be added further and it might become about SL(slump) = 20cm. Air feeding of this concrete was carried out by the feeding rate of 4m<sup>3</sup>/hr, and the feeding pressure of 0.4MPa with the concrete gas compressor ant bar 280 mold (ant bar company make). Test atmosphere temperature is 20 degrees C.

[0069] Then, it fed with the pump so that it might become the liquid accelerating-agent 10 section of

the presentation shown in a table 3 to the cement 100 section, and to 1m of this side, it pressed fit in concrete, and mixed with feeding air from the mounting beam Y tube, from the delivery, and the wall surface of a simulation tunnel with height of 3m, a width of face [ of 3m ], and a depth of 10m was sprayed as a spraying material.

[0070] The obtained spraying material was observed and the result of having investigated the existence of deformation after the rate of rebound and spraying was written together to a table 3.

[0071] <Material-of-construction> water reducing agent : Polycarboxylic acid system high-performance AE water-reducing agent [0072] Existence of <measuring-method> deformation: The wall surface of a simulation tunnel was sprayed and the existence of deformation was visually checked after construction. Although there was sagging O and a little about some as which the deformation after spraying is not regarded, the practically satisfactory thing was made into \*\*, sagging occurred clearly and what is made impossible [ an activity ] as a spraying material was made into x.

The rate of rebound: The concrete weight which sprayed, and the concrete weight which rebounded were measured and computed.

[0073]

[A table 3]

実験 No.	液体急結剤中の主要成分(部)					使用材料	付着性状	リバウンド率 %	pH	備考
	イオウ	アルミニウム	フッ素	アミノアルコール	1A族					
	SO <sub>3</sub> 換算	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 換算	元素換算	—	酸化物換算					
3-1	100.0	60.0	0.0	10.0	30.0	A,B,F	△	15	B	比較例
3-2	100.0	60.0	2.5	10.0	30.0	A,B,D,G,H	○	12	B	実施例
3-3	100.0	60.0	15.0	10.0	30.0	A,B,D,G,H	◎	8	B	実施例
3-4	100.0	60.0	50.0	10.0	30.0	A,B,D,G,H	◎	7	B	実施例
3-5	100.0	60.0	15.0	10.0	30.0	A,B,E,G,H	◎	9	B	実施例

[0074]

[Effect of the Invention] There is the advantage in which there is little damage to the body by this liquid accelerating agent, this quick setting nature cement concrete, and \*\* alkali using this that a method of construction can reduce the amount of dust at the time of \*\* spraying compared with the accelerating agent of fine particles by spraying, and can reduce the rate of \*\* rebound, and compared with the conventional liquid accelerating agent, \*\* quantum nature is good and has the description that \*\* pumpability with the sufficient shape of \*\* concretive is good. the liquid accelerating agent of this invention, a spraying material, and the natural ground using this that sprayed and exposed the method of construction to the tunnel of a route, a railroad, a headrace, etc., and the list in the slope — it is effective in the method of construction which sprays a field in cement concrete.

[Translation done.]

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

# COMPOSITION OF LIQUID QUICK SETTING AGENT, LIQUID QUICK SETTING AGENT, SPRAY MATERIAL AND SPRAY METHOD USING THE SAME

Publication number: JP2003246659

Publication date: 2003-09-02

Inventor: NAKAJIMA YASUHIRO; MORIOKA MINORU;  
MIZUSHIMA KAZUYUKI; IWASAKI MASAHIRO; ISHIDA  
TSUMORU

Applicant: DENKI KAGAKU KOGYO KK

Classification:

- international: C04B22/06; C04B22/12; C04B22/14; C04B24/12;  
C04B28/02; C04B22/00; C04B24/00; C04B28/00;  
(IPC1-7): C04B22/06; C04B22/12; C04B22/14;  
C04B24/12; C04B28/02; C04B103/12

- european:

Application number: JP20020049276 20020226

Priority number(s): JP20020049276 20020226

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2003246659

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition of a liquid quick setting agent having advantages that the quantity of dust produced in a spray work is reduced and the excellent quantitative accuracy of a material, the excellent mixing property with cement concrete and excellent setting property are attained, the liquid quick setting agent, a spray material and a spraying method thereof.

SOLUTION: The composition of the liquid quick setting agent contains three elements of aluminum, sulfur and fluorine as element components and an amino alcohol compound as a compound component in a prescribed blending ratio. The liquid quick setting agent, the spray material and the spraying method thereof are provided. The spray material is characterized by (1) reducing the quantity of dust in the spray work, (2) decreasing rebound rate, (3) eliminating the damage to human body due to alkali, having (4) the excellent quantitative property, (5) the excellent setting property and (6) excellent forcibly feeding property and then is suitable for construction method of road, railway and the tunnel wall surface of headrace or the like and the spraying on a slope.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**